

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/051756 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 31/0224**,  
51/20, 51/30, H01B 1/12

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013095

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. November 2003 (21.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 55 964.3 29. November 2002 (29.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAPEC, Christoph**  
[AT/DE]; Eichenweg 8, 91054 Erlangen (DE). **WAL-  
DAUF, Christoph** [DE/DE]; Würzburger Ring 33, 91056  
Erlangen (DE).

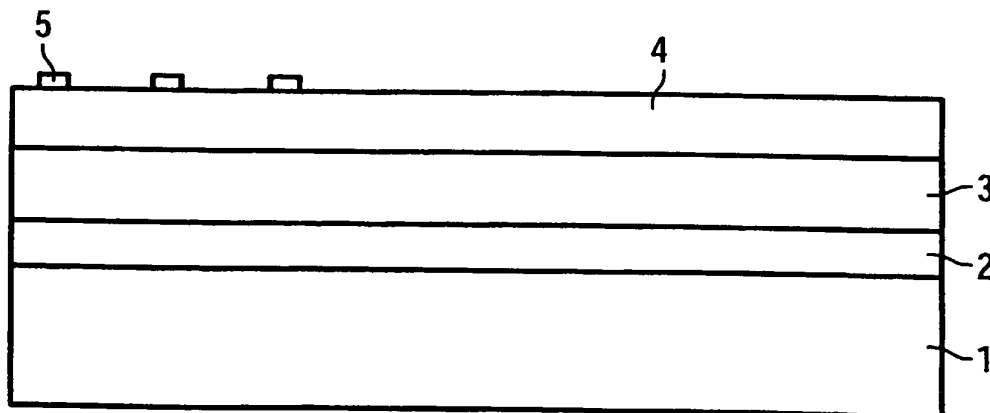
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PHOTOVOLTAIC COMPONENT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) Bezeichnung: PHOTOVOLTAISCHES BAUELEMENT UND HERSTELLUNGSVERFAHREN DAZU



(57) Abstract: The invention relates to an organic component comprising an improved top electrode and to a production method therefor. The top electrode is made of an organic material that is applied by using printing techniques.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein organisches Bauelement verbesserter Topelektrode und ein Herstellungsverfahren dazu. Die Topelektrode ist aus organischem Material, das drucktechnisch aufgebracht wird.

WO 2004/051756 A2



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

Photovoltaisches Bauelement und Herstellungsverfahren dazu

- 5 Die Erfindung betrifft ein organisches Bauelement mit verbesserter Topelektrode und ein Herstellungsverfahren dazu.

Bekannt sind zum Beispiel aus der 2002P14485DE photovoltaische Elemente, typischerweise mit folgendem Zellaufbau:

10

- Auf einem Substrat befindet sich eine positive Elektrode (typischerweise ITO, Indium Tin Oxide). Darauf befindet sich gegebenenfalls als Zwischenschicht eine Lochleitschicht, die beispielsweise aus PEDOT mit PSS als Anion besteht. Die angrenzende Schicht ist ein Absorber, also ein photovoltaisch aktives Material, in der Regel ein organischer Halbleiter (z. B. eine Mischung aus konjugiertem Polymer mit Fulleren). Daran schließt die negative Elektrode, die Kathode (z. Bsp: Ca/Ag oder LiF/Al) an. Als Kathodenmaterial kommen bisher unedle Metalle wie Calcium, Barium, Lithiumfluorid, oder ähnliche Werkstoffe mit geringer Austrittsarbeit zum Einsatz. Diese Elektroden werden durch Aufdampfen oder Aufputtern erzeugt. Die Empfindlichkeit dieser Kathoden-Werkstoffe bedingt jedoch, dass die aus ihnen hergestellten Schichten am besten im Vakuum produziert werden.
- 15  
20  
25

- Die Verwendung einer vakuumtechnisch aufgetragenen oberen Elektrode (Topelektrode) wie der Kathode, ist aus mehreren Gründen in der Regel unerwünscht, zum einen, weil ein Aufdampf-Prozessschritt im Vakuum kostenintensiv ist, zum anderen weil er produktionstechnisch langsam und wartungsintensiv ist.
- 30

- Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein organisches, photovoltaisches Bauelement zur Verfügung zu stellen, das zumindest ein Substrat mit einer unteren Elektrode, einer Funkti-
- 35

onsschicht und einer oberen Elektrode umfasst und das ohne vakuumtechnischen Produktionsschritt herstellbar ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein photovoltaisches Bauelement mit einer oberen Elektrode aus vorwiegend organischem Material. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines photovoltaischen Bauelements, bei dem auf ein Substrat eine untere leitende Funktionsschicht (Elektrode) aufgebracht wird, darauf eine halbleitende photovoltaisch aktive Funktionsschicht und schließlich eine obere organische leitende Funktionsschicht auf die halbleitende photoaktive Funktionsschicht aufgebracht wird.

Als „photovoltaisches Bauelement“ wird jedes Bauelement bezeichnet, das eine halbleitende photoaktive Funktionsschicht und eine untere Elektrode aus organischem oder anorganischem Material, eine halbleitende photovoltaisch aktive Funktionsschicht und eine aus überwiegend organischem Material bestehende obere leitende Funktionsschicht (Elektrode) hat.

Nach einer Ausführungsform wird die obere Elektrode aus semitransparentem Material gebildet, so dass das Substrat keine Transparenz mehr zeigen muss, weil die Photonen durch die semitransparente obere Elektrode auf die halbleitende photovoltaisch aktive Funktionsschicht treffen. In dem Fall kann das kostspielige ITO, das bislang wegen seiner elektrischen Eigenschaften und Transparenz überwiegend als Substrat und/oder untere Elektrode eingesetzt wurde, durch ein billigeres Material wie beispielsweise Al, Ti, Cu oder andere Metallbleche oder Folien ersetzt werden.

Nach einer Ausführungsform wird ein inverser Aufbau realisiert, das heißt durch den Ersatz der bekannten oberen kathodischen Elektrode aus unedlem Metall durch ein organisches leitendes Material (das in diesem Fall nicht semitransparent ist sondern deckend) tritt eine Vertauschung der Stromrichtung ein, so dass hier, im Falle einer ITO (Indium-Tin-

Oxide)-Schicht als untere Elektrode und/oder Substrat die obere Elektrode die positive Elektrode ist und substratseitig die negative Elektrode liegt.

- 5 Nach einer Ausführungsform wird das organische photovoltaische Element mit folgenden organischen Materialien realisiert:

10 Auf ein Substrat aus ITO wird eine halbleitende Schicht, beispielsweise eine P3HT:PCBM (poly(3-hexylthiophene): ([6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester)) Mischung (low bandgap) aufgebracht, die die photovoltaisch aktive Funktionsschicht bildet. Darauf kommt eine organische leitende Funktionsschicht, beispielsweise aus PEDOT.

15

Der Begriff „organisches Material“ und/oder „Funktionspolymer“ umfasst hier alle Arten von organischen, metallorganischen und/oder anorganischen Kunststoffen, die im Englischen z.B. mit „plastics“ bezeichnet werden. Es handelt sich um alle Arten von Stoffen mit Ausnahme der Halbleiter, die die klassischen Dioden bilden (Germanium, Silizium), und der typischen metallischen Leiter. Eine Beschränkung im dogmatischen Sinn auf organisches Material als Kohlenstoff enthaltendes Material ist demnach nicht vorgesehen, vielmehr ist auch an den breiten Einsatz von z.B. Siliconen gedacht. Weiterhin soll der Term keiner Beschränkung im Hinblick auf die Molekülgröße, insbesondere auf polymere und/oder oligomere Materialien unterliegen, sondern es ist durchaus auch der Einsatz von „small molecules“ möglich.

30

Nach einer Ausführungsform des Verfahrens kann das organische elektronische photovoltaisch aktive Element nach folgenden Prozessschritten hergestellt werden:

- 35 Zunächst wird ein semitransparentes Substrat, beispielsweise ein ITO-Substrat, mit dem halbleitenden organischen Material beschichtet. Die Beschichtung erfolgt bevorzugt durch massen-

fertigungstaugliche Techniken wie Bedrucken, spin coating oder ähnliches. Auf die halbleitende Funktionsschicht wird die obere Elektrodenschicht, bevorzugt aus leitendem organischem Material, ebenfalls bevorzugt durch Drucktechnik, aufgebracht.

Nach einer Ausführungsform folgt auf die Herstellung der oberen Elektrodenschicht noch ein Aufdrucken von Ableitungsste-  
gen, beispielsweise aus Silberleitpaste, zur Verringerung von  
Ohmschen Verlusten. Alternativ dazu können z. Bsp. Carbon  
Siebdruckpasten eingesetzt werden, aber auch eine Herstellung  
der Leitpfade mittels kostengünstiger Metallisierung wie  
Besputtern oder Bedampfen ist vorstellbar.

Als organisches elektronisches photovoltaisch aktives Bauelement wird hier beispielsweise eine Solarzelle, ein Photodetektor, oder jede andere Art elektronischer Bausteine, die als Kernstück eine photovoltaisch aktive Funktionsschicht umfassen, bezeichnet.

Im folgenden wird die Erfindung noch anhand einer beispielhaften Figur, die eine schematische Widergabe eines organischen photovoltaisch aktiven Elements zeigt, näher erläutert.

Auf dem Substrat 1, das beispielsweise aus einer dünnen Folie oder einem dünnen (dünnstem) Glas beschaffen sein kann, wird die untere Elektrode 2, die beispielsweise semitransparent aus ITO oder nicht transparent aus Metallen wie Aluminium, Chrom, Molybdän, Kupfer und/oder Zink beschaffen sein kann, aufgebracht. Auf diese untere Elektrode 2 wird die halbleitende Schicht 3, die photovoltaisch aktiv ist, aus organischem oder auch metallischem oder hybrid-Material gebildet sein kann und bevorzugt eine gute Lösungsmittelprozessierbarkeit hat, aufgebracht. Auf diese Schicht kommt die obere leitende Funktionsschicht oder obere Elektrode 4, die semitransparent oder voll absorbierend ausgebildet sein kann.

Eine geeignete photoaktive Schicht (Layer) ist unter anderem aus der US 5,454,880 und der US 5,333,183 bekannt und kann eine oder mehrere halbleitende Kunststoffe, die monomer, oligomer und/oder polymer vorliegen können, sowie anorganische Teilchen und/oder Nanoteilchen umfassen. Es kann eine Mischung aus 2 oder mehreren konjugierten organischen Kunststoffen, anorganischen Teilchen und/oder Nanoteilchen mit ähnlichen oder unterschiedlichen Elektronenaffinitäten und/oder mit ähnlichen oder unterschiedlichen Bandlücken vorliegen.

Dünne Schichten von organischen Molekülen, Oligomeren und molekularen Mischungen können beispielsweise durch thermische Verdampfung, chemical/physical Vapor deposition (CVD) erzeugt werden.

Dünne Schichten von konjugierten Polymeren und Mischungen mit konjugierten Polymeren können durch Spincoaten (Lösungsschleudern), aber auch durch andere gängige Druckmethoden wie z. Bsp. Siebdruck, Tintenstrahldrucken, Flexodruck, Tiefdruck, Hochdruck, Flachdruck (oder andere/ähnliche Lösungsmittelabscheidungsprozesse) erzeugt werden. Wenn Polymere verwendet werden, können diese Schichten auch auf flexible Substrate abgeschieden werden.

Beispiele typischer halbleitender konjugierter Polymere beinhalten Polyacetylene (PA) und Derivate davon, Polyisothianaphtene (PITN) und Derivate davon, Polythiophene (PT) und Derivate davon, Polypyrrole (PPr) und Derivate davon, Poly(2,5-thienylenevinylene) (PTV) und Derivate davon, Polyfluorene (PF) und Derivate davon, Poly(p-phenylene) (PPP) und Derivate davon, Poly(phenylene vinylene) (PPV) und Derivate davon, als auch Polyquinoline und Derivate davon, Polykarbazole und Derivate davon, halbleitendes Polyanilin (Leukoemeraldine und/oder Leukoemeraldine Base).

Beispiele für Akzeptoren in Donor/Akzeptor Polymermischungen schließen ein, aber sind nicht limitiert auf Poly(cyano-phenylenevinylene), Fullerene wie C60 und dessen funktionelle Derivate (wie PCBM , PCBR) und organische Moleküle, organometallische Moleküle oder inorganische Nanoteilchen (wie z. B. CdTe, CdSe, CdS, CIS).

Des weiteren können verwendete Solarzellen auch in zwei separaten Schichten aufgebaut werden, in denen der Donor vom Akzeptor räumlich getrennt ist (z. Bsp: PT/C60 oder PPV/C60)

Die Erfindung betrifft ein organisches Bauelement verbesserter Topelektrode und ein Herstellungsverfahren dazu. Die Topelektrode ist aus organischem Material, das bevorzugt, aber nicht unbedingt, drucktechnisch aufgebracht wird. Durch das organische Material entsteht in einem Fall die Möglichkeit, die obere Elektrode semitransparent zu gestalten und dadurch als untere Elektrode eine undurchsichtige billige Elektrode anstelle des ITO zu verwenden und im anderen Fall, bei undurchsichtiger, deckender oberer Elektrode und semitransparenter unterer ITO Elektrode ein photovoltaisches Bauelement mit inversem Aufbau und Stromfluss zu schaffen, weil die obere Elektrode dann die positive Elektrode ist.



## Patentansprüche

1. Photovoltaisches Bauelement mit einer unteren Elektrode,  
einer photovoltaisch aktiven Schicht und darauf einer oberen  
5 Elektrode aus vorwiegend organischem Material.
2. Bauelement nach Anspruch 1, bei dem die obere Elektrode  
semitransparent ist.
- 10 3. Bauelement nach Anspruch 1, bei dem die obere Elektrode  
die positive Elektrode ist.
4. Bauelement nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem  
auf der oberen Elektrode noch Ableitungsstege zur Verringe-  
15 rung von Ohmschen Verlusten angeordnet sind.
5. Bauelement nach Anspruch 4, bei dem die Ableitungsstege  
aus Silberleitpaste sind.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung eines photovoltaischen Bauele-  
ments, bei dem auf ein Substrat eine untere leitende Funkti-  
onsschicht aufgebracht wird, darauf eine halbleitende photo-  
voltaisch aktive Funktionsschicht und schließlich eine obere  
organische leitende Funktionsschicht auf die halbleitende  
25 photoaktive Funktionsschicht aufgebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das obere Substrat  
drucktechnisch aufgebracht wird.

1/1

